

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. Juni 2003 (05.06.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
PCT WO 03/046024 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 26/02, 2/10, 2/44, 8/12, 283/06, D21H 21/10, 21/18

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12934

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. November 2002 (19.11.2002)

Veröffentlicht:

(25) Einreichungssprache: Deutsch

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität: 101 57 675.7 24. November 2001 (24.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEDUC, Marc [CA/DE]; Muehlturmstr. 50, 67346 Speyer (DE). FRENZEL, Stefan [DE/DE]; T6.31/32, 68161 Mannheim (DE). MAHR, Norbert [DE/DE]; Zeppelinweg 2, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF WATER-SOLUBLE POLYMERS OF N-VINYL CARBOXYLIC ACID AMIDES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON WASSERLÖSLICHEN POLYMERISATEN VON N-VINYLCARBON-SÄUREAMIDEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

**A1**  
WO 03/046024 A1  
(57) Abstract: The invention relates to aqueous dispersions of water-soluble polymers of N-vinyl carboxylic acid amides that contain, as stabilizers, water-soluble, cross-linked graft polymers that can be obtained by the radically initiated polymerization of compounds with at least two ethylenically unsaturated double bonds in the presence of polyalkylene glycols. The invention also relates to a method for producing aqueous dispersions of water-soluble polymers of N-vinyl carboxylic acid amides by the radical polymerization of N-vinyl carboxylic acid amides in an aqueous medium and in the presence of said stabilizers, and to the use of the aqueous dispersions as dehydrators, flocculants, retention agents, wet-strength agents, dry-strength agents and as fixing agents in the production of paper.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, die als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Ppropolymere enthalten, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen erhältlich sind, Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden durch radikalische Polymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem Medium in Gegenwart der genannten Stabilisatoren, und Verwendung der wässrigen Dispersionen als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel, als Nass- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zur Herstellung der Dispersionen in Gegenwart von Stabilisatoren und die Verwendung der Dispersionen als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel, als Nass- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.

15 Aus der EP-B-0 814 099 ist ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion eines wasserlöslichen kationischen Polymeren bekannt, wobei man eine wässrige, Neutralsalze enthaltende Dispersion eines Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren mit einer Säure in wässrigem Medium unter Zusatz von Nitraten 20 hydrolysiert. Die so hergestellten wässrigen Dispersionen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten haben einen hohen Neutralsalzgehalt.

Aus der WO-A-97/30094 ist ein Verfahren zur Herstellung von 25 Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer bekannt. Die Polymerisation der wasserlöslichen Monomeren erfolgt in wässrigen Salzlösungen in Gegenwart von Stabilisatoren, die aus einem wasserlöslichen Ppropfcopolymer bestehen, das als Ppropfgrundlage Polyethylenoxid und als Seitenketten aufgeppropfte kationische 30 Vinylmonomere enthält.

Aus der WO-A-98/54234 sind wässrige Dispersionen von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden bekannt. Die Dispersionen werden durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem 35 Medium in Gegenwart wasserlöslicher Salze und wasserlöslicher polymerer Stabilisatoren hergestellt. Als polymere Stabilisatoren werden beispielsweise Polyvinylalkohol und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate eingesetzt.

40 Gegenstand der WO-A-00/27893 sind wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Nass- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von 45 Papier. Zur Stabilisierung der Dispersionen verwendet man polymere Dispergiermittel, z.B. Polyethylenglykol, Polypropylen-

glykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol und Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

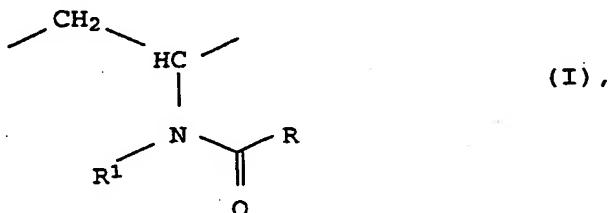
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, wenn die Dispersionen als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Ppropfpolymere enthalten, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen erhältlich sind.

15

100 Gew.-Teile der Dispersionen enthalten beispielsweise (a) 5 bis 60 Gew.-Teile eines wasserlöslichen Polymerisats eines N-Vinylcarbonsäureamids und (b) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mindestens eines vernetzten Ppropfpolymerisats. Die wasserlöslichen Polymerisate von N-Vinylcarbonsäureamiden basieren vorzugsweise auf Homo- und Copolymerisaten, die Einheiten der Formel

25



30

einpolymerisiert enthalten, in der R, R<sup>1</sup> = H oder CH<sub>3</sub> bedeuten. Die Polymeren werden durch Homo- oder Copolymerisation von z.B. N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid oder N-Vinyl-N-methylformamid hergestellt. Von den N-Vinylcarbonsäureamiden wird N-Vinylformamid bevorzugt eingesetzt.

Die wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthaltenden Polymerisate können gegebenenfalls 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% an weiteren Monomeren copolymerisiert enthalten. Solche Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren. Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren werden entweder in Form

der freien Säuren oder in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze bei der Copolymerisation eingesetzt. Zur Neutralisation der freien Carbonsäuren verwendet man vorzugsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, 5 Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, gasförmiges oder wässriges Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylpentamin.

10 Weitere geeignete Comonomere sind beispielsweise die Ester, Amide und Nitrile der oben angegebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylslester, Maleinsäurediethylslester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, 15 20 Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten basischen Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte der basischen (Meth)acrylate.

25 Außerdem eignen sich als andere copolymerisierbare Monomere Acrylamidoglykolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)ester und Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende 30 Monomere wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethanpropanphosphonsäure. Die Säuregruppen enthaltenden Monomeren können in Form der freien Säuregruppen sowie in partiell oder in vollständig mit Basen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden.

35 Weitere geeignete copolymerisierbare Verbindungen sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, Diallylammoniumchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat und Styrol. Es ist selbstverständlich 40 auch möglich, Mischungen der genannten Monomeren einzusetzen. Sofern die genannten Monomeren bei alleiniger Polymerisation keine wasserlöslichen Polymerivate ergeben, enthalten die N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthaltenden Polymerivate diese Comonomeren nur in solchen Mengen einpolymerisiert, daß die Copolymerivate noch wasserlöslich sind. Im Gegensatz zu Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen sind für die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersio-

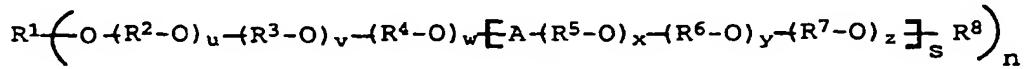
45 nen keine organischen Lösemittel erforderlich. Wie aus dem

eingangs angegebenen Stand der Technik hervorgeht, sind konzentrierte Lösungen anorganischer Salze ein übliches Mittel, um wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten herzustellen. Dadurch enthalten die bekannten Dispersionen eine sehr hohe Salzfracht. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten sind demgegenüber praktisch salzfrei. Die wässrigen Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid und/oder N-Vinylacetamid besitzen vorzugsweise einen hohen Polymerisatgehalt und enthalten vorzugsweise Polymerisate mit hohen Molmassen bei gleichzeitig geringer Viskosität. Die Molmassen  $M_w$  der N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthaltenden Polymerisate betragen beispielsweise  $5 \cdot 10^4$  bis  $1 \cdot 10^7$ , vorzugsweise  $2 \cdot 10^5$  bis  $1 \cdot 10^6$ .

15

Die wässrigen Dispersionen enthalten als Stabilisator vernetzte Ppropfpolymerisate, die aus einem Polyalkylenglykol-Backbone und darauf gepropften Polymeren aus einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung aufgebaut sind. Die vernetzten Ppropfpolymeren wirken im wässrigen Polymerisationsmedium beispielsweise als Stabilisator und/oder als Fällungsmittel für die entstehenden Polymerteilchen. Sie werden im folgenden Text als Stabilisatoren bezeichnet. Solche Stabilisatoren sind beispielsweise durch Polymerisation von 0,01 bis 10 Gew.-Teilen einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylenglykols erhältlich. Die Ppropfpolymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von monoethylenisch ungesättigten Comonomeren durchgeführt werden. So kann man beispielsweise (i) 0,01 bis 10 Gew.-Teile einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung und (ii) 0 bis 90 Gew.-Teile mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylenglykols polymerisieren, um die Stabilisatoren herzustellen.

Unter Polyalkylenglykolen sollen Verbindungen verstanden werden, die ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 300 haben und die beispielsweise mit Hilfe der folgenden Formel beschrieben werden können:



II

## 5

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

5 R<sup>1</sup> Wasserstoff, NH<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>9</sup>-C(=O)-, R<sup>9</sup>-NH-C(=O)-, Poly-alkoholrest;

R<sup>8</sup> Wasserstoff, NH<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>9</sup>-C(=O)-, R<sup>9</sup>-NH-C(=O)-;

10 R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup>

10 - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, - (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CHOR<sup>10</sup>-CH<sub>2</sub>-;

15 R<sup>9</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl;

15 R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, R<sup>9</sup>-C(=O)-;

A -C(=O)-O-, -C(=O)-B-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O-;

20 B - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, Arylen, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 8;

25 s 0 bis 500;

t 1 bis 12;

u 1 bis 5000;

30 v 0 bis 5000;

w 0 bis 5000;

35 x 1 bis 5000;

y 0 bis 5000;

z 0 bis 5000.

40 Solche Verbindungen sind aus dem Stand der Technik bekannt, vgl. WO-A-00/18375. Als Pflanzengrundlage werden generell Polyalkylen-glykole der allgemeinen Formel II, ausgewählt aus der Gruppe be-stehend aus Polyalkylenoxiden auf Basis von Ethylenoxid, Propyle-noxid und Butylenoxid sowie Polytetrahydrofuran verwendet. Je

nach Art der Monomerbausteine ergeben sich Polymere mit folgenden Struktureinheiten.

5 - $(CH_2)_2-O-$ , - $(CH_2)_3-O-$ , - $(CH_2)_4-O-$ , - $CH_2-CH(CH_3)-O-$ ,  
- $CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O-$ , - $CH_2-CHOR^{10}-CH_2-O-$ ;

Dabei kann es sich sowohl um Homopolymere als auch um Copolymere handeln, wobei die Copolymere statistisch verteilt sein können oder als sogenannte Blockpolymere vorliegen.

10

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der, auf Basis von Alkylenoxiden hergestellten Polyalkylenglyole können sowohl frei vorliegen als auch ein- oder beidseitig mit Alkoholen einer Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> ver-  
15 ethert bzw. verestert sein. Sie können jedoch auch durch reduktive Aminierung mit Wasserstoff-Ammoniak-Gemischen unter Druck gegen primäre Aminogruppen ausgetauscht oder durch Cyan-  
ethylierung mit Acrylinitril und Hydrieren in Aminopropylendgrup-  
pen umgewandelt sein.

20

Als Alkylreste für R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> seien verzweigte oder unver-  
zweigte C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl,  
1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl,  
1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,  
25 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl,  
1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methyl-  
pentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl,  
1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl,  
2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,  
30 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methyl-  
propyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl,  
n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl,  
n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl  
oder n-Eicosyl genannt.

35

Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylketten genannt.

40

Das Molekulargewicht der Polyalkylenglyole liegt im Bereich kleiner 500000 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 20000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 15000 (jeweils Zahlenmittel des Molekulargewichts).

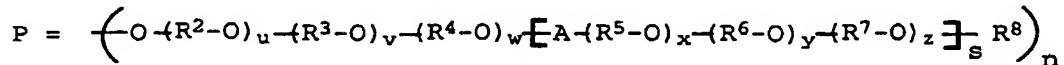
45

Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Anteil an Ethylenoxideinheiten von 40 bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisierten Ethylenoxid 40 bis 100 Mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 Mol.-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 Mol.-% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 Mol.-%. Neben geradkettigen können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als Ppropfgrundlage verwendet werden.

Auch verzweigte Polymerisate sind ebenfalls als Ppropfgrundlage geeignet. Sie können hergestellt werden, indem man beispielsweise an niedrigmolekularen Polyalkoholresten (= R<sup>1</sup> in der allgemeinen Formel I, wie z.B. Pentaerythrit, Glycerin oder an Zuckern bzw. Zuckeralkoholen wie Saccharose, D-Sorbit und D-Mannit) Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert.

Dabei können Polymerisate gebildet werden, bei denen mindestens eine, bevorzugt eine bis acht, besonders bevorzugt eine bis fünf der in den Polyalkoholen vorhandenen Hydroxylgruppen in Form einer Etherbindung mit dem folgenden Polyetherrest P, gemäß Formel II

30



n = 1 bis 8

35

verknüpft sein können.

Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Dicarbonsäuren oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, beschrieben in EP-A-0 743 962, als Ppropfgrundlage zu verwenden.

Es ist weiterhin möglich, durch Phosgenierung hergestellte Polycarbonate von Polyalkylenoxiden oder auch Polyurethane von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Diisocyanaten oder aromatischen Diisocyanaten, z.B. Hexamethylendiisocyanat oder Phenylendiisocyanat als Ppropfgrundlage zu verwenden. Die o.g. Polyester, Polycarbonate oder Polyurethane können bis zu 500, bevorzugt bis zu 100 Alkylenoxideinheiten enthalten, wobei die Alkylenoxideinheiten sowohl aus Homopolymeren als auch aus Copolymeren unterschiedlicher Alkylenoxide bestehen können.

10

Geeignete Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, die auch als Vernetzer bezeichnet werden, sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz / z.B. Divinylether von Butandiol-1,4 oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

20 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pantan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofuran mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pantantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose, Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit

Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester 5 einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthal- säure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

15 Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

20 Als Vernetzer eignen sich außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlen- wasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, z.B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit 25 Molekulargewichten von 200 bis 20000.

Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Meth- acrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 30 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuren, Meth- acrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zwei- 35 wertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden. Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z.B. Tri- allylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer ge- eignet.

40 Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan. Vorzugsweise werden solche Vernetzer eingesetzt, die in der Monomeremischung löslich sind. Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind beispielsweise Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertige Alkoholen, die mit Ethylenoxid 5 und/oder Propylenoxid umgesetzt worden sind, z.B. Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid umgesetztem Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin. Ganz besonders bevorzugt 10 als Vernetzer sind Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid und N,N'-Divinylethylenharnstoff.

Für die Herstellung der Stabilisatoren polymerisiert man die Vernetzer entweder allein oder zusammen mit monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Polyalkylenglykolen. Als 15 monoethylenisch ungesättigte Verbindungen kann man beispielsweise sämtliche Comonomere einsetzen, die oben als Comonomere für N-Vinylcarbonsäureamide genannt sind, z.B. Acrylsäure, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen, Acrylamid, Acrylnitril, N-Vinylformamid, Vinylacetat und/oder Vinylpropionat. Bezogen auf 100 20 Gew.-Teile eines Polyalkylenglykols setzt man beispielsweise bis zu 90, vorzugsweise bis zu 50 und insbesondere bis zu 25 Gew.-Teile mindestens eines Comonomeren ein.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten 25 von N-Vinylcarbonsäureamiden durch radikalische Polymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem Medium in Gegenwart von Stabilisatoren, wobei man als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Propfpolymeren einsetzt, die durch radikalisch initiierte 30 Polymerisation von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen erhältlich sind. Bei diesem Verfahren wird beispielsweise N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Stabilisatoren polymerisiert, die durch Propfpolymerisation von (i) 0,01 35 bis 10 Gew.-Teilen einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung und (ii) 0 bis 90 Gew.-Teilen mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylen- 40 glykols erhältlich sind.

## 11

Bevorzugt werden als Stabilisator Ppropfpolymerisate eingesetzt, die durch Polymerisieren von N,N'-Divinylethylenharnstoff, Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid und/oder mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterten mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid erhältlich sind.

Die wässrigen Dispersionen enthalten z.B. auf 100 Gew.-Teile Wasser 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines Stabilisators. Um von N-Vinylcarbonsäureamiden herzustellen, polymerisiert man in einer bevorzugten Ausführungsform

- 5 bis 80 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid 15 gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und

- 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Stabilisators, 20 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, unter Verwendung von Initiatoren.

25 In der besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens polymerisiert man

- 10 bis 50 Gew.-Teile N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und 30

- 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Stabilisators in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 40 bis 70°C mit 0,5 35 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Azoverbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen.

Die Monomeren werden erfindungsgemäß radikalisch polymerisiert, 40 d.h. man verwendet Polymerisationsinitiatoren, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, Peroxide, Hydroperoxide, Redoxkatalysatoren und nicht oxidierend wirkende Initiatoren wie Azoverbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen. Geeignete Azoverbindungen sind beispielsweise 2,2'-Azo-bis(2-amidionopropan)dihydrochlorid, 45 2,2'-Azo-bis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid,

## 12

2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azo-bis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid] oder 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen verschiedener Initiatoren einzusetzen.

5

Falls Dispersionen von Polymerisaten mit niedrigen Molekulargewichten gewünscht werden, kann man beispielsweise die Initiatormengen, die bei der Polymerisation üblicherweise eingesetzt werden, erhöhen, so daß man auch Initiatormengen einsetzen kann, die 10 außerhalb des oben angegebenen Bereichs für die Initiatormengen liegen. Wässrige Dispersionen von niedrigmolekularen Homo- und Copolymerisaten der in Betracht kommenden Vinylcarbonsäureamide können auch dadurch erhalten werden, daß man die Polymerisation 15 in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchführt und gegebenenfalls gleichzeitig höhere Menge als üblicherweise erforderlich an Initiatoren einsetzt. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Schwefel in gebundener Form enthaltende Verbindungen wie Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure, Thioessigsäure und Mercaptoalkohole wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanole und Mercaptobutanole. Daneben kann man als Polymerisationsregler auch Ameisensäure, Isopropanol und Hydrazin in Form von Salzen mit starken Säuren verwenden.

Die Molekulargewichte der in der dispergierten Form vorliegenden 25 Polymerisate können auch mit Hilfe der K-Werte nach Fikentscher charakterisiert werden. Die K-Werte betragen bis zu 300 und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 130 bis 180. Aus Lichtstreuexperimenten folgt, daß ein K-Wert von 250 einem mittleren Molekulargewicht der Polymerisate von etwa 7 000 000 Dalton entspricht.

Vinylcarbonsäureamideinheiten enthaltende Polymere können zu Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten hydrolysiert werden. So entstehen beispielsweise durch Abspaltung von Formylgruppen aus N-Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymerisaten und 35 durch Abspaltung der Gruppe  $\text{CH}_3\text{-CO-}$  aus N-Vinylacetamideinheiten enthaltenden Polymerisaten entstehen jeweils Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate. Die Abspaltung kann partiell oder vollständig durchgeführt werden. Sofern die Hydrolyse in Gegenwart 40 von Säuren vorgenommen wird, liegen die Vinylamin-Einheiten der Polymeren als Ammoniumsalze vor. Die Hydrolyse kann jedoch auch mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z.B. von Metallhydroxiden, insbesondere von Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxiden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. In besonderen Fällen kann die Hydrolyse auch mit 45 Hilfe von Ammoniak oder Aminen durchgeführt werden. Bei der Hy-

drolyse in Gegenwart von Basen liegen die Vinylamin-Einheiten in Form der freien Basen vor.

Als Hydrolysemittel eignen sich vorzugsweise Mineralsäuren, wie Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder als wässrige Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure sowie organische Säuren, wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, sowie aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren. Beispielsweise benötigt man pro Formylgruppenäquivalent in den N-Vinylformamideinheiten einpolymerisiert enthaltenden Polymeren 0,05 bis 2, insbesondere 1 bis 1,5 Moläquivalente einer Säure. Die Hydrolyse der N-Vinylformamid-Einheiten verläuft bedeutend schneller als die der N-Vinylacetamid-Einheiten aufweisenden Polymerisate. Sofern man Copolymerisate der in Betracht kommenden Vinylcarbonsäureamide mit anderen Comonomeren der Hydrolyse unterwirft, so können auch die im Copolymerisat enthaltenen Comonomer-Einheiten chemisch verändert werden. So entstehen beispielsweise aus Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten. Aus Acrylsäuremethylester-Einheiten entstehen bei der Hydrolyse Acrylsäure-Einheiten und aus Acrylnitril-Einheiten werden Acrylamid- bzw. Acrylsäure-Einheiten gebildet. Die Hydrolyse der N-Vinylformamid- und/oder Vinylacetamid-Einheiten der Polymerisate (A) kann zu 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 40 % durchgeführt werden. Obwohl die wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden beim Verdünnen mit Wasser in Lösung gehen, wird die Dispersion bei der Hydrolyse überraschenderweise nicht zerstört. Der Teilchendurchmesser der hydrolysierten Teilchen beträgt vor bzw. nach der Hydrolyse z.B. 0,1 bis 50 µm.

Die so erhältlichen wässrigen Dispersionen von N-Vinylcarbonsäureamiden bilden beim Verdünnen mit Wasser klare wässrige Polymerlösungen. Die Viskosität der Dispersionen beträgt beispielsweise 300 bis 50 000 mPas, vorzugsweise 500 bis 20 000 mPas (bestimmt in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, Spindel Nr. 4 und 20 UpM). Die mittlere Teilchengröße der Dispersionen, die Polymerisate mit Einheiten von N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und/oder N-Methyl-N-vinylacetamid enthalten, haben meistens eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 50 µm.

Die oben beschriebenen Dispersionen, d.h. die nicht hydrolysierten als auch die hydrolysierten wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Nass- und Trockenfestsigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Die kationischen Polymeren können außerdem als Flockungsmittel für Abwässer bei der Klärschlammwäscherung, als

Flockungsmittel bei der Erzaufbereitung und der tertiären Erdöl-förderung oder als Dispergiermittel, z.B. für anorganische und organische Pigmente, Farbstoffe, Zement oder Pflanzenschutzmittel verwendet werden. Die nicht hydrolysierten wie auch die 5 hydrolysierten wässrigen Dispersionen sind außerdem als Verfestigungsmittel für Papier, als Fixiermittel für lösliche und unlöslichen Störstoffe bei der Papierherstellung und als Mittel für die Papierstreichelei einsetzbar. Sie können ferner als Beschichtungsmaterial für Düngemittel und Pflanzenschutzmittel 10 und als Fußbodenpflegemittel eingesetzt werden. Auch in der Kosmetik, z.B. für haarkosmetische Zubereitungen, wie beispielsweise Conditioner, Haarfestiger oder als Conditioner für Hautpflegemittel sowie als Verdicker für Kosmetikformulierungen ferner als Bestandteil von kosmetischen Zubereitungen für die Mundpflege 15 sind die genannten wässrigen hydrolysierten bzw. nicht hydrolysierten Polymerdispersionen einsetzbar.

Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 und 71-74 (1932) in wässriger Lösung bei 25°C und 20 Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 % und 5 Gew.-% liegen, bestimmt. Die Viskosität der Dispersionen wurde jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 4 bei 20 UpM und einer Temperatur von 20°C gemessen. Die Angaben in % sind Gewichtsprozent.

25

#### Beispiele

##### Herstellung von Stabilisator A

30 In einer Stickstoffatmosphäre erhitzte man unter ständigem Durch-mischen 464 g Polyethylenglykol (Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1500) auf eine Temperatur von 120°C. Dann fügte man 7,28 g N,N'-Divinylethylenharnstoff zu und erhitzte die Mischung auf 140°C. Nachdem diese Temperatur erreicht war, dosierte man innerhalb einer Stunde eine Lösung von 7 g tert.-Butylperoxid in 20 g 35 Octan. Danach erhitzte man das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde auf eine Temperatur von 140°C, kühlte es auf Raumtemperatur ab und verdünnte es durch Zusatz von 500 g Wasser. Man erhielt eine klare wässrige Lösung mit einem Polymergehalt von 40 47,4 Gew.-%.

##### Beispiel 1

316,5 g der 47,4 %-igen wässrigen Lösung des Stabilisators A, 2,5 45 g Natriumdihydrogenphosphat und 250 g N-Vinylformamid wurden in 429 g Wasser gelöst. Der pH-Wert der klaren wässrigen Lösung wurde durch Zugabe von 50 %-igen wässriger Natronlauge auf einen

## 15

Wert von 6,75 eingestellt. Danach leitete man 10 Minuten Stickstoff durch die wäßrige Lösung, gab 1,25 g 2,2'-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zu, erhitzte das Reaktionsgemisch unter einer Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 50°C und 5 rührte es 7 Stunden bei der angegebenen Temperatur. Danach dosierte man 0,5 g 2,2'-(Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]- dihydrochlorid, rührte das Gemisch noch 3 Stunden bei 50°C und kühlte es dann auf Raumtemperatur. Man erhielt eine stabile weiße Suspension mit einer Viskosität von 900 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Sindel 4, 20 UpM). Der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Polymeren betrug 10 µm. Das so hergestellte Polymer 10 hatte einen K-Wert von 142.

## Vergleichsbeispiel 1

## 15

150g Polyethylenglykol (Molekulargewicht (Zahlenmittel) 1500), 2,5g Natriumdihydrogenphosphat und 250 g N-Vinylformamid wurden in 596 g Wasser gelöst. Der pH-Wert der klaren wässrigen Lösung wurde durch Zugabe von 50 %-iger wässriger Natronlauge auf einen 20 Wert von 6,75 eingestellt. Nachdem man 10 Minuten Stickstoff durch die Mischung geleitet hatte, gab man 1,25 g 2,2'-(Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zu, erhitzte das Reaktionsgemisch unter einer Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 50°C und rührte es 7 Stunden bei dieser Temperatur. Danach dosierte man 0,5 g 2,2'-(Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]- dihydrochlorid, rührte das Gemisch noch 3 Stunden bei 50°C und kühlte es dann auf Raumtemperatur. Bereits während der letzten 3 Stunden der Polymerisation wurde eine Agglomeration des Polymeren 25 beobachtet. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man eine agglomerierte Polymermasse.

## 35

## 40

## 45

## Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von  
5 N-Vinylcarbonsäureamiden, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Ppropfpolymeren enthalten, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen erhältlich sind.
- 10 2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 100 Gew.-Teile der Dispersionen (a) 5 bis 60 Gew.-Teile eines wasserlöslichen Polymerisats eines N-Vinylcarbonsäureamids und (b) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mindestens eines vernetzten Ppropfpolymerisats enthalten.
- 15 3. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate Einheiten von N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und/oder N-Methyl-N-vinylacetamid enthalten und eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 50  $\mu\text{m}$  haben.
- 20 4. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate ausgewählt sind aus der Gruppe der Homopolymerisate von N-Vinylformamid, der Copolymerisate von N-Vinylformamid mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und der daraus durch Hydrolyse jeweils erhältlichen Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren.
- 25 5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Dispersionen 300 bis 50 000 mPas, vorzugsweise 500 bis 20 000 mPas beträgt.
- 30 35 6. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Ppropfpolymerisate enthalten, die durch Polymerisation von 0,01 bis 10 Gew.-Teilen einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylenglykols erhältlich sind.
- 40 7. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Ppropfpolymerisate enthalten, die durch Polymerisation von (i) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen ent-

haltenden Verbindung und (ii) 0 bis 90 Gew.-Teilen mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylenglykols erhältlich sind.

5

8. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden durch radikalische Polymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem Medium in Gegenwart von Stabilisatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisator und/oder Fällungsmittel wasserlösliche, vernetzte Ppropfpolymeren einsetzt, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen erhältlich sind.

15

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Verbindungen polymerisiert, die durch Ppropfpolymerisation von (i) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung und (ii) 0 bis 90 Gew.-Teilen mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylenglykols erhältlich sind.

25

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator Ppropfpolymerisate einsetzt, die durch Polymerisieren von N,N'-Divinylethylenharnstoff, Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid und/oder mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterten mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid erhältlich sind.

35

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man wässrige Dispersionen von Polymerisaten des N-Vinylformamids unter teilweiser oder vollständiger Abspaltung von Formylgruppen aus den Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymerisaten in Vinylamineinheiten enthaltende wässrige Dispersionen überführt.

40

12. Verwendung der wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden nach den Ansprüchen 1 bis 7 als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel, als Nass- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.

45

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 02/12934

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7	C08F26/02	C08F2/10	C08F2/44	C08F8/12	C08F283/06
	D21H21/10	D21H21/18			

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F D21H C09J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 52 040 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 19 June 1997 (1997-06-19) claims; examples page 3, line 3 - line 12 -----	1-5,8, 11,12
A	WO 00 27893 A (BASF AG ;MAHR NORBERT (DE); MEIXNER HUBERT (DE); NEGELE ANTON (DE)) 18 May 2000 (2000-05-18) cited in the application claims; examples -----	1-5,8, 11,12
A	EP 0 859 015 A (SHOWA DENKO KK) 19 August 1998 (1998-08-19) claims; examples -----	1-10
A	EP 1 136 070 A (BASF AG) 26 September 2001 (2001-09-26) examples 29-32; table 4 -----	1,6-10

Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

15 April 2003

Date of mailing of the International search report

24/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 02/12934

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19652040	A 19-06-1997	DE	19652040 A1	19-06-1997
		GB	2308123 A	18-06-1997
		JP	9296013 A	18-11-1997
		US	5962570 A	05-10-1999
WO 0027893	A 18-05-2000	DE	19851024 A1	11-05-2000
		WO	0027893 A1	18-05-2000
		EP	1137679 A1	04-10-2001
		JP	2002529554 T	10-09-2002
EP 0859015	A 19-08-1998	JP	10226715 A	25-08-1998
		AT	202575 T	15-07-2001
		CA	2226046 A1	17-08-1998
		DE	69705386 D1	02-08-2001
		DE	69705386 T2	16-05-2002
		EP	0859015 A2	19-08-1998
		US	5968555 A	19-10-1999
EP 1136070	A 26-09-2001	DE	10012063 A1	20-09-2001
		BR	0102338 A	16-10-2001
		CA	2340546 A1	14-09-2001
		CN	1326732 A	19-12-2001
		EP	1136070 A1	26-09-2001
		JP	2001329029 A	27-11-2001
		US	2002119169 A1	29-08-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen  
PCT/EP 02/12934

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F26/02 C08F2/10 C08F2/44 C08F8/12 C08F283/06  
D21H21/10 D21H21/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08L C08F D21H C09J C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DE 196 52 040 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 19. Juni 1997 (1997-06-19) Ansprüche; Beispiele Seite 3, Zeile 3 – Zeile 12 ---	1-5,8, 11,12
A	WO 00 27893 A (BASF AG ;MAHR NORBERT (DE); MEIXNER HUBERT (DE); NEGELE ANTON (DE)) 18. Mai 2000 (2000-05-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1-5,8, 11,12
A	EP 0 859 015 A (SHOWA DENKO KK) 19. August 1998 (1998-08-19) Ansprüche; Beispiele ---	1-10
A	EP 1 136 070 A (BASF AG) 26. September 2001 (2001-09-26) Beispiele 29-32; Tabelle 4 ----	1,6-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- **Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :**
- A**\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- E**\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- L**\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Flecherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- O**\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- P**\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- T**\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- X**\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann eben aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Y**\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- &**\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

15. April 2003

24/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen  
PCT/EP 02/12934

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19652040	A	19-06-1997	DE	19652040 A1		19-06-1997
			GB	2308123 A		18-06-1997
			JP	9296013 A		18-11-1997
			US	5962570 A		05-10-1999
-----						
WO 0027893	A	18-05-2000	DE	19851024 A1		11-05-2000
			WO	0027893 A1		18-05-2000
			EP	1137679 A1		04-10-2001
			JP	2002529554 T		10-09-2002
-----						
EP 0859015	A	19-08-1998	JP	10226715 A		25-08-1998
			AT	202575 T		15-07-2001
			CA	2226046 A1		17-08-1998
			DE	69705386 D1		02-08-2001
			DE	69705386 T2		16-05-2002
			EP	0859015 A2		19-08-1998
			US	5968555 A		19-10-1999
-----						
EP 1136070	A	26-09-2001	DE	10012063 A1		20-09-2001
			BR	0102338 A		16-10-2001
			CA	2340546 A1		14-09-2001
			CN	1326732 A		19-12-2001
			EP	1136070 A1		26-09-2001
			JP	2001329029 A		27-11-2001
			US	2002119169 A1		29-08-2002



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:  
(11) Publication number: EP 1 451 231 A0  
(11) Numéro de publication:

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die  
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

**WO 03/046024** (art. 158 des EPÜ).

International application published by the World  
Intellectual Property Organisation under number:

**WO 03/046024** (art. 158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation  
Mondiale de la Propriété sous le numéro:

**WO 03/046024** (art. 158 de la CBE).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**